

**PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE BASED POLYMER**

**Patent number:** JP1158008  
**Publication date:** 1989-06-21  
**Inventor:** HOSHIDA SHIGEHIO; AMANO TADASHI  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- international: C08F2/00; C08F2/18; C08F14/06  
- european:  
**Application number:** JP19870335442 19871228  
**Priority number(s):** JP19870335442 19871228; JP19870224763 19870908

BEST AVAILABLE COPY

Report a data error here

**Abstract of JP1158008**

**PURPOSE:** To obtain a polymer having excellent quality with high productivity, by introducing an oil-soluble polymerization initiator into a polymerizer and washing a pipe and charging inlet with water and steam in suspension polymerizing vinyl chloride monomer in an aqueous medium.

**CONSTITUTION:** Vinyl chloride monomer or a mixture of a vinyl based monomer consisting essentially of the vinyl chloride (e.g., containing  $\geq 50$ wt.% vinyl chloride and further vinyl acetate, ethyl acrylate) is suspension polymerized in an aqueous medium. In the process, an oil-soluble polymerization initiator (e.g., diisopropyl peroxydicarbonate or potassium persulfate) is introduced into a polymerizer and a pipe and charging inlet leading thereto are then washed with water or steam (preferably water at  $\geq 90$  deg.C) to produce the aimed polymer. Thereby scales are prevented from sticking to the charging inlet for the polymerization initiator and improvement in quality is contrived without any residual solvent in the product.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-158008

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月21日

C 08 F 14/06  
2/00  
2/18MED  
MBF7224-4J  
7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-335442

⑰ 出 願 昭62(1987)12月28日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)9月8日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-224763

㉑ 発 明 者 星 田 繁 宏 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式  
会社高分子機能性材料研究所内㉒ 発 明 者 天 野 正 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式  
会社高分子機能性材料研究所内

㉓ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、水性媒体中で懸濁重合する際に、油性重合開始剤を重合缶内に導入後、これに通ずる配管および仕込み口を、水または蒸気により洗浄することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

2. 洗浄に使用される水が、使用する重合開始剤の半減期として1時間以内となる温度であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

3. 洗浄に使用される水が、温度90℃以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、塩化ビニル系重合体の製造方法、とくには製品の品質に優れ、生産性の高い塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

(従来の技術とその問題点)

塩化ビニル系重合体を水性媒体中で懸濁重合する際には、これに使用する油性重合開始剤が重合缶内に通ずる配管および仕込み口に付着残留し、重合中にここに付着する単量体が重合体のスケールとなって成長し、終には仕込み口を詰まらせるという問題がある。そこでこの対策として上記の配管および仕込み口を重合開始剤の溶剤で洗浄したり、この溶剤洗浄後さらに仕込み口を閉じたりする方法が提案されている。

しかし、前者の方法において重合開始剤を完全に除去するのに十分な量の溶剤を使用すると、これが製品の塩化ビニル重合体中に残留し、成形加工時に臭い問題を生じたりする。このように溶剤の使用量には制約があるため十分な洗浄が行えず、仕込み口に多少の重合開始剤を残留させることのため、長期間重合運転を続けていると、こ

特開平1-158008 (2)

に付着した単量体によって重合体スケールが成長しやばり仕込み口を詰まらせてしまう。また一方、ある程度洗浄した後仕込み口を閉じる。後者の方法によっても、その隙間から少量の単量体が仕込み口内に入ることがあり、同様に重合体スケールを生成して仕込み口を詰まらせるということがあった。

以上のように、油溶性重合開始剤を用いる塩化ビニル系重合体の懸濁重合において長期間重合運転を続ける際に、仕込み口が付着スケールで詰まらないほど溶剤を使用すると塩化ビニル重合体中への残留の問題を起し、これを避けるため溶剤の種類や量を調節すると、仕込み口が付着スケールで詰まり、スケールの除去作業を必要とするという具合で、良い解決策の出現が望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明はこの問題を解決すべく鋭意研究の結果達成されたもので、塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、水性媒体中で懸濁重合する際に、油溶性重合開始

剤を重合缶内に導入後、これに通ずる配管および仕込み口を水または蒸気により洗浄することを要旨とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することにある。

これを説明すると、本発明は重合系内に油溶性重合開始剤を仕込み後、仕込み配管および仕込み口に重合体スケールが付着するのを防止するために、これらの場所に油溶性重合開始剤の重合缶内への仕込み後直ちに水または使用する重合開始剤の半減期が1時間以内となる温度の水を通し、未反応単量体の回収により重合操作が終わるまでの間継続することにより、残留重合開始剤の除去と共に仕込み口に未反応単量体が入り込むのを防止するか、上記の場所に90℃以上の温水または蒸気を通して洗浄することにより、残留重合開始剤を完全に除去して達成するものである。

したがって、これらの方法で用いる水の質は通常重合系で用いている水と同様のものでよく、その量は仕込み口の全体を常に流れている状態、すなわち仕込み口の開口径にもよるが、これが常に

水で満たされている量であればよい。

また、ここで用いる水は使用する重合開始剤の半減期が1時間以内となる温度にすることが好ましい。これによれば重合開始剤の仕込み配管および仕込み口に残留した重合開始剤を分解し洗い流してしまうので、スケールの付着が防止できるものと考えられる。なお水の温度を重合開始剤の半減期が1時間以内となる温度にすることは、重合系の一定時間でよく、水による洗浄期間のすべてを通じてする必要はない。

一方、90℃以上の温水または蒸気を用いる洗浄では、熱源として工場内にあるスチームを利用することが可能であり、特別な装置を必要とせずに実施できるという利点のほか、残留重合開始剤を短時間で完全に分解してしまうので、洗浄時間を1時間以内に短縮することができ、使用する重合開始剤の種類によっては数秒間で同様の効果の得られる場合もある。

この重合に適用される出発原料には、塩化ビニル単量体のほか、塩化ビニルを主体とするこれと

共重合可能なビニル系単量体の混合物（塩化ビニルが50重量%以上）であって、この塩化ビニルと共重合されるコモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどのオレフィン；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共重合可能な単量体などが挙げられる。

この懸濁重合に際して使用される懸濁剤は従来一般に使用されているものでよく、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；アクリル酸重合体；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレン

特開平1-158008(3)

ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤などがあり、これらは一種または二種以上の組み合わせで使用される。

重合開始剤も従来塩化ビニル系の重合に使用されているものでよく、これには例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート、などのパーカーボネート化合物； $\epsilon$ -ブチルパーオキシネオデカネート、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシピバレート、 $\epsilon$ -ヘキシルパーオキシピバレート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドなどの過酸化化合物；アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；さらには過硫酸カリ

ウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などがあり、これらは一種または二種以上の組み合わせで使用することができる。

この重合に照しての他の条件、重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のモノマー、懸濁剤などの仕込み方法は従来と同様にして行えばよく、これらの仕込み割合、重合温度などの重合条件もまた同様でよい。

さらに必要に応じて、塩化ビニル系の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

#### (実施例)

以下、本発明の具体的な態様を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1.

内容積2000ℓのステンレス製重合器に、脱イオン水を980kg、部分けん化ポリビニルアルコールを382g、水溶性メチルセルロースを143g、それ

ぞれ仕込み、重合器内を脱気した後、塩化ビニル単量体700kgを仕込み、次にジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート280gを定量ポンプを用いて仕込み、その仕込み配管および仕込み口を脱イオン水2ℓで洗浄した。その2ℓの内、500ccは80℃とした。重合開始後、その終了時の未反応単量体の回収に至るまでの間中、脱イオン水を同様に10ml/分の流量で流し続けた。

重合操作としては器内を撹拌しながら66℃まで昇温して重合を始め、重合器の内圧が8.0kg/cmGに低下したところで重合を停止し未反応単量体を回収し、脱水乾燥して本発明による塩化ビニル重合体を得た。

この重合後、重合開始剤の仕込み配管および仕込み口を分解して、これらの場所の重合体スケールの付着状態を観察し、下記の基準で評価すると共に、重合体中の残存清剤量を下記の方法で測定した結果を第1表に示した。

(スケールの付着状態の評価方法)

○……スケールの付着なし。

○……スケールが少々付着した。

×……スケールが多量に付着し、仕込み口を閉塞した。

(残存清剤量の測定方法)

重合体5gをバイアル瓶にいれ、130℃で30分間熱処理を行い、バイアル瓶気相部のガスクロマトグラフィによる分析を行い、ppmで示した。

#### 実施例 2.

前例と同様の重合を100回繰返した後、同様の観察と測定を行った結果を第1表に併記した。

#### 実施例 3.

実施例1と同様の重合を1000回繰返した後、同様の観察と測定を行った結果を第1表に併記した。

#### 実施例 4.

実施例1において、脱イオン水2ℓで洗浄する代わりに圧力15kg/cmGの蒸気で3分間洗浄したほかは、同様にして重合し、同様の観察と測定を行った結果を第1表に併記した。

#### 実施例 5.

前例と同様の重合を100回繰返した後、同様の

特開平 1-158008 (4)

観察と測定を行った結果を第 1 表に併記した。

#### 実施例 6.

実施例 4 と同様の重合を 1000 回繰返した後、同様の観察と測定を行った結果を第 1 表に併記した。

#### 比較例 1.

実施例 1 において、重合開始剤の仕込み配管および仕込み口の洗浄を、脱イオン水による継続的な洗浄の代わりに、トルエン 300cc で洗浄した後、脱イオン水 500cc で行ったほかは、全く同様にして重合を行い、重合後、同様の観察と測定を行った結果を第 2 表に併記した。

#### 比較例 2.

前例において、トルエンの代わりに n-ヘキサンを用いて洗浄したほかは全く同様にして重合を行い、同様の観察と測定を行った結果を第 2 表に併記した。

#### 比較例 3.

比較例 1 において、重合開始剤の仕込み後における仕込み配管と仕込み口へのトルエンおよび脱イオン水による洗浄を行わなかったほかは、全く

の向上が図れる。

同様にして重合を行い、同様の観察と測定を行った結果を第 2 表に併記した。

第 1 表

測定項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
スケールの付着状態	●	●	○	●	●	●
残存溶剂量 (ppm)	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1

第 2 表

測定項目	比較例		
	1	2	3
スケールの付着状態	●	○	×
残存溶剂量 (ppm)	400	230	≤1

#### (発明の効果)

本発明によれば、

- ①重合開始剤の仕込み口にスケールが付着してこれを請まらせ、その除去作業に余計な人手をかけた、生産性を阻害することがない。
- ②重合製品中に溶剤が残留することがなく、品質

#### 手 続 補 正 書

昭和 63 年 12 月 7 日

特許庁長官 吉 田 文 敏 殿

#### 1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 335442 号

#### 2. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名称 (206) 信越化学工業株式会社

#### 4. 代理人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 11 号  
永井ビル[電話 東京(270)4388]

氏名 弁理士(6282) 山 本 亮

住所 同 所

氏名 弁理士(9373) 荒 井 鐘

#### 5. 補正命令の日付

「自 発」

#### 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

#### 7. 補正の内容

明細書の第 6 頁第 16 行に「ル；アクリル酸重合体」とあるのを、「ル；部分けん化ポリビ  
アルコール；アクリル酸重合体」と補正す

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 山 本 亮

荒 井 鐘 司